

## Desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltende, härtbare Massen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltende, härtbare Massen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltenden, härtbaren Massen. Nicht zuletzt betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen, desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltenden, härtbaren Massen sowie der nach dem neuen Verfahren hergestellten, desagglomeriertes Bariumsulfat enthaltenden, härtbaren Massen für die Herstellung von neuen gehärteten Massen.

Härtbare Massen, die Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel auf der Basis von Siliziumdioxid oder Aluminiumoxid, enthalten, sind seit langem bekannt. Beispielhaft wird auf die Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, WO99/52964 A, DE 197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1 verwiesen. Sie dienen insbesondere der Herstellung von hoch kratzfesten Beschichtungen, deren Chemikalienstabilität aber zu wünschen übrig lässt.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP 0 943 664 A 2 sind Nanopartikel enthaltende, transparente Lackbindemittel bekannt, die, bezogen auf den Lackfestkörper, 0,5 bis 25 Gew.-% von als Feststoff eingearbeitete, primär nanoskalige Teilchen enthalten und durch Düsenstrahldispersierung der nanoskaligen Teilchen im Bindemittel hergestellt werden. Durch die einfachere Einarbeitung der Nanopartikel wird die Kratzfestigkeit der aus den gehärteten Lackbindemitteln hergestellten gehärteten Massen erhöht. Neben zahlreichen anderen Spezies können auch Bariumsulfat-Nanopartikel verwendet werden. Ob diese desagglomeriert sind oder nicht und welchen Einfluss sie auf Glanz, Transparenz, Klarheit, Verlauf, Oberflächenbeschaffenheit, Kratzfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit ausüben, geht aus der europäischen Patentanmeldung nicht hervor.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue, härtbare Massen bereitzustellen, die neue, gehärtete Massen liefern, die einen hohen Glanz, einen sehr guten Verlauf, keine Spannungsrisse, eine Oberfläche, die frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen, Mikrobäschen und Nadelstiche, ist, und eine hohe Kratzfestigkeit aufweisen. Wenn die neuen, gehärteten Massen optisch nicht deckend sind, sollen sie besonders transparent, klar und brillant sein. Darüber hinaus sollen sie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit haben. Nicht zuletzt sollen sie Substrate aller Art wirksam

gegen energiereiche Strahlung, insbesondere Röntgenstrahlung, abschirmen. Ferner sollen die neuen, härtbaren Massen in einfacher Weise herstellbar sein.

Demgemäß wurden die neuen, härtbaren Massen, gefunden, die desagglomeriertes, mindestens ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat, umfassend mindestens einen Kristallisationsinhibitor enthaltende Nanopartikel einer Primärpartikelgröße  $< 0,5 \mu\text{m}$ , vorzugsweise  $< 0,1 \mu\text{m}$ , insbesondere  $< 30 \text{ nm}$ , enthalten und die im folgenden als »erfindungsgemäße härtbare Massen« bezeichnet werden.

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, dass die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen härtbaren Massen gelöst werden konnte.

Vor allem war es überraschend, dass sich die erfindungsgemäßen härtbaren Massen in besonders einfacher Weise sehr gut reproduzierbar herstellen ließen.

Die resultierenden erfindungsgemäßen härtbaren Massen waren überraschenderweise selbst bei einem hohen Gehalt an desagglomeriertem Bariumsulfat und einem Festkörpergehalt  $> 30 \text{ Gew.-%}$  sehr gut transportfähig und lagerstabil und konnten sehr gut weiterverarbeitet, insbesondere sehr gut auf Substrate appliziert werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen waren daher überraschend breit einsetzbar. Insbesondere eigneten sie sich hervorragend als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie als Ausgangsprodukte für Formteile und freitragende Folien.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen lieferten erfindungsgemäße gehärtete Massen, die einen hohen Glanz, einen sehr guten Verlauf und eine hohe Kratzfestigkeit aufwiesen. Selbst bei Schichtdicken  $> 40 \mu\text{m}$  wiesen die erfindungsgemäßen gehärteten Massen keine Spannungsrisse und eine Oberfläche, die frei von Oberflächenstörungen, wie Krater, Stippen, Mikrobäschen und Nadelstiche, war, auf. Wenn die erfindungsgemäßen gehärteten Massen optisch nicht deckend waren, waren sie besonders transparent, klar und brillant. Darüber hinaus zeigten sie eine sehr gute Chemikalienbeständigkeit. Nicht zuletzt schirmten sie

Substrate aller Art wirksam gegen energiereiche Strahlung, insbesondere Röntgenstrahlung, ab.

5 Dementsprechend waren die erfindungsgemäßen gehärteten Massen überraschend breit einsetzbar. Insbesondere konnten sie als Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen sowie als Formteile und freitragende Folien verwendet werden.

10 Das desagglomerierte Bariumsulfat umfasst Partikel einer mittleren (Primär-) Partikelgröße  $< 0,5 \mu\text{m}$ , die einen Kristallisationsinhibitor und ein Dispergiermittel enthalten. Vorzugsweise besteht das desagglomerierte Bariumsulfat aus diesen Partikeln. Bevorzugt ist desagglomeriertes Bariumsulfat, welches eine mittlere (Primär-) Partikelgröße von  $< 0,1 \mu\text{m}$ , insbesondere  $< 0,08 \mu\text{m}$  ( $= 80 \text{ nm}$ ), ganz besonders bevorzugt  $< 0,05 \mu\text{m}$  ( $= 50 \text{ nm}$ ), insbesondere  $< 0,03 \mu\text{m}$  ( $= 30 \text{ nm}$ ) aufweist. Hervorragend sind Partikelgrößen  $< 20 \mu\text{m}$ , ganz besonders solche mit  
15 einer mittleren Primärpartikelgröße von  $< 10 \text{ nm}$ . Untergrenze für die Primärpartikelgröße ist beispielsweise  $5 \text{ nm}$ , sie kann aber noch darunter liegen. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt nach der Laserbeugungsmethode oder nach XRD. Ein bevorzugtes desagglomeriertes Bariumsulfat ist erhältlich durch Fällen von Bariumsulfat in Anwesenheit eines  
20 kristallisationsinhibierenden Mittels, wobei während der Fällung ein Dispergiermittel anwesend ist und/oder das Bariumsulfat nach der Fällung in Anwesenheit eines Dispergiermittels desagglomeriert wird.

25 Die Menge an kristallisationsinhibierendem Mittel und Dispergiermittel im desagglomerierten Bariumsulfat ist flexibel. Pro Gewichtsteil Bariumsulfat können jeweils bis zu 2 Gewichtsteile, vorzugsweise bis zu 1 Gewichtsteil kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel enthalten sein. Kristallisationsinhibierendes Mittel und Dispergiermittel sind bevorzugt in einer Menge von jeweils 1 bis 50 Gew.-% im desagglomerierten Bariumsulfat enthalten.  
30 Das Bariumsulfat ist bevorzugt in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% enthalten.

Es ist bekannt, dass Bariumsulfat bei herkömmlicher Herstellung Agglomerate ("Sekundärpartikel") aus Primärpartikeln bildet. Der Begriff "desagglomeriert" bedeutet in diesem Zusammenhang nicht, dass die Sekundärpartikel vollständig  
35 zu isoliert vorliegenden Primärpartikeln zerkleinert sind. Er bedeutet, dass die Bariumsulfat-Sekundärteilchen nicht derart agglomeriert vorliegen, wie sie bei Fällungen üblicherweise anfallen, sondern in Form kleinerer Agglomerate.

Bevorzugt weist das desagglomerierte Bariumsulfat Agglomerate (Sekundärteilchen) auf, von denen mindestens 90 % eine Partikelgröße von kleiner als 2 µm, vorzugsweise kleiner als 1 µm aufweisen. Besonders bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm. Noch mehr bevorzugt sind mindestens 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm; noch bevorzugter weisen 90 % der Sekundärpartikel eine Größe von < 50 nm, ja selbst < 30 nm auf. Dabei liegt das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vor. Es handelt sich um mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD oder Laserbeugungsmethoden.

Bevorzugte Kristallisationsinhibitoren weisen mindestens eine anionische Gruppe auf. Bevorzugt enthält der Kristallisationsinhibitor als anionische Gruppe mindestens eine Sulfat-, mindestens eine Sulfonat-, mindestens zwei Phosphat-, mindestens zwei Phosphonat- oder mindestens zwei Carboxylatgruppen auf.

Als Kristallisationsinhibitor können beispielsweise für diesen Zweck bekanntermaßen verwendete Substanzen enthalten sein, beispielsweise kürzerkettige Polyacrylate, üblicherweise in Form des Natriumsalzes; Polyether wie Polyglykoether; Ethersulfonate wie Laurylethersulfonat in Form des Natriumsalzes; Ester der Phthalsäure und ihrer Derivate; Ester des Polyglycerins; Amine wie Triethanolamin; und Ester von Fettsäuren wie Stearinsäureester, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 01/92157 A genannt werden.

Als Kristallisationsinhibitor kann auch eine Verbindung der Formel V oder ihr Salz



verwendet werden. Hierin steht  $R^2$  für einen organischen Rest, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist. Vorzugsweise ist  $R^2$  eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest  $R^2$  gebunden sind. Die Variable A steht für C, P(OH), O-P(OH), S(O) oder O-S(O). Der Index p ist eine Zahl von 1

bis 10.000. Wenn es sich um monomere oder oligomere Verbindungen handelt, ist p vorzugsweise 1 bis 5.

Zu brauchbaren Kristallisationsinhibitoren dieser Art gehören hydroxysubstituierte Carbonsäure-Verbindungen. Beispielsweise sind hydroxysubstituierte Mono- und Dicarbonsäuren mit 1 bis 20 Kohlenstoff-Atomen in der Kette (gerechnet ohne die Kohlenstoffatome der COO-Gruppen) gut brauchbar, wie beispielsweise Zitronensäure, Äpfelsäure (2-Hydroxy-1,4-dibutansäure), Dihydroxybernsteinsäure und 2-Hydroxyölsäure. Geeignet sind auch Polyacrylate. Ganz besonders bevorzugt ist Zitronensäure als Kristallisationsinhibitor.

Sehr gut brauchbar sind auch Phosphonsäureverbindungen mit einem Alkyl-(bzw. Alkyl-)Rest mit einer Kettenlänge von 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Dabei sind Verbindungen brauchbar, die eine, zwei oder mehr Phosphonsäurereste aufweisen. Sie können zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sein. Gut brauchbar sind beispielsweise 1-Hydroxyethylendiphosphonsäure, 1,1-Diphosphonopropan-2,3-dicarbonsäure, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure. Diese Beispiele zeigen, dass auch solche Verbindungen brauchbar sind, die sowohl Phosphonsäurereste als auch Carbonsäurereste aufweisen.

Sehr gut brauchbar sind auch Verbindungen, die 1 bis 5 oder gar mehr Stickstoffatome sowie 1 oder mehrere, z. B. bis zu 5 Carbonsäure- oder Phosphonsäurereste enthalten und gegebenenfalls zusätzlich durch Hydroxygruppen substituiert sind. Hierzu gehören z. B. Verbindungen mit einer Ethylendiamin- oder Diethylentriamin-Grundstruktur und Carbonsäure- oder Phosphonsäuresubstituenten. Gut brauchbare Verbindungen sind beispielsweise Diethylentriamin-Pentakis-(Methanphosphonsäure), Iminodibernsteinsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, N-(2-Hydroxyethyl)-ethylendiamin-N,N,N-triessigsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch Polyaminosäuren, beispielsweise Polyasparaginsäure.

Sehr gut brauchbar sind auch schwefelsubstituierte Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen (gerechnet ohne die C-Atome der COO-Gruppe) und 1 oder mehr Carbonsäureresten, z. B. Sulfobernsteinsäure-bis-2-ethylhexylester (dioctylsulfosuccinat).

Es können natürlich auch Gemische der Kristallisationsinhibitoren, beispielsweise auch mit weiteren Additiven wie phosphoriger Säure, eingesetzt werden.

- 5 Das Kristallisationsinhibitoren enthaltende Bariumsulfat-Zwischenprodukt mit einer mittleren Primärpartikelgröße  $< 50$  nm, vorzugsweise  $< 30$  nm, insbesondere  $< 20$  nm, ganz besonders  $< 10$  nm, weist bevorzugt eine BET-Oberfläche von mindestens  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere mindestens  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt von mindestens  $45 \text{ m}^2/\text{g}$  und ganz besonders bevorzugt von mindestens  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  auf.

10

Die Herstellung des vorstehend beschriebenen Bariumsulfat-Zwischenprodukts mit den Kristallisationsinhibitoren der Formel V wird vorteilhaft so durchgeführt, dass man das Bariumsulfat in Anwesenheit des vorgesehenen Kristallisationsinhibitors fällt. Es kann vorteilhaft sein, wenn mindestens ein Teil  
15 des Kristallisationsinhibitors deprotoniert ist, beispielsweise indem der Kristallisationsinhibitor mindestens teilweise oder vollständig als Alkalimetallsalz, beispielsweise als Natriumsalz oder als Ammoniumsalz eingesetzt wird. Natürlich kann man auch die Säure einsetzen und eine entsprechende Menge der Base oder als Lauge zufügen.

20

Das desagglomerierte Bariumsulfat enthält neben dem Kristallisationsinhibitor auch ein dispergierend wirkendes Mittel. Dieses Mittel bewirkt, dass sich keine unerwünscht großen Agglomerate bilden, wenn es bereits bei der Fällung zugesetzt wird. Wie später noch beschrieben wird, kann es auch in einer  
25 anschließenden Desagglomerationsstufe zugesetzt werden; es verhindert eine Reagglomeration und bewirkt, dass Agglomerate leicht wieder redispersiert werden.

30

Bevorzugt weist das Dispergiermittel eine oder mehr anionische Gruppen auf, die in Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können. Bevorzugte Gruppen sind die Carboxylat-Gruppe, die Phosphatgruppe, die Phosphonatgruppe, die Bisphosphonatgruppe, die Sulfatgruppe und die Sulfonatgruppe.

35

Als Dispergiermittel sind einige der oben genannten Mittel verwendbar, die neben einer kristallisationsinhibierenden Wirkung auch eine dispergierende Wirkung aufweisen. Bei Verwendung solcher Mittel können Kristallisationsinhibitor und

Dispergiermittel identisch sein. Geeignete Mittel können durch Handversuche ermittelt werden. Solche Mittel mit kristallisationsinhibierender und dispergierender Wirkung haben zur Folge, dass das gefällte Bariumsulfat in besonders kleinen Primärpartikeln anfällt und gut redispergierbare Agglomerate bildet. Verwendet man ein solches Mittel mit kristallisationsinhibierender und zugleich dispergierender Wirkung, kann man es bei der Fällung zusetzen und gewünschtenfalls zusätzlich eine Desagglomeration in seiner Anwesenheit durchführen.

Üblicherweise verwendet man unterschiedliche Verbindungen mit kristallisationsinhibierender bzw. dispergierender Wirkung.

Sehr vorteilhaft ist desagglomeriertes Bariumsulfat, das solche Dispergiermittel enthält, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration hemmende bzw. die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen. Ist ein solches Dispergiermittel bereits bei der Fällung anwesend, hemmt es die Agglomeration des gefällten Bariumsulfats, so dass bereits bei der Fällung desagglomeriertes Bariumsulfat anfällt. Wird solch ein Dispergiermittel nach der Fällung beispielsweise im Rahmen einer Nassvermahlung eingearbeitet, verhindert es die Reagglomeration des desagglomerierten Bariumsulfats nach der Desagglomeration. Bariumsulfat, das ein solches Dispergiermittel enthält, ist ganz besonders bevorzugt, weil es im desagglomerierten Zustand verbleibt.

Ein besonders vorteilhaftes desagglomeriertes Bariumsulfat ist dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel Carboxylat-, Phosphat-, Phosphonat-, Bisphosphonat-, Sulfat- oder Sulfonatgruppen aufweist, die mit der Bariumsulfat-Oberfläche in Wechselwirkung treten können, und dass es einen oder mehr organische Reste  $R^3$  aufweist, die hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweisen.

Bevorzugt ist  $R^3$  eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, ggf. verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette, die ggf. Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest  $R^3$  gebunden sind und die Kohlenstoffkette gegebenenfalls durch hydrophile

oder hydrophobe Reste substituiert ist. Ein Beispiel für solche substituierenden Reste sind Polyethergruppen. Bevorzugte Polyethergruppen weisen 3 bis 50, bevorzugt 3 bis 40 und insbesondere 3 bis 30 Alkylenoxygruppen auf. Bevorzugt werden die Alkylenoxygruppen aus der Gruppe, bestehend aus der Methylenoxy-,  
5 Ethylenoxy-, Propylenoxy- und Butylenoxy-Gruppe, ausgewählt.

Bevorzugtes desagglomeriertes Bariumsulfat enthält ein Dispergiermittel, welches Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweist. Dies können Gruppen sein, die diese An- oder Einkoppelung chemisch bewirken, z.B. OH-Gruppen oder  
10 NH-Gruppen oder NH<sub>2</sub>-Gruppen. Bei den Gruppen kann es sich auch um solche handeln, die eine physikalische Ein- oder Ankoppelung bewirken.

Ein Beispiel für ein Dispersionsmittel, das die Oberfläche des Bariumsulfats hydrophobiert, stellen Phosphorsäurederivate dar, bei denen ein Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe durch einen C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl- oder Alkenylrest und ein weiteres  
15 Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe durch eine Polyetherfunktion substituiert ist. Ein weiteres acides Sauerstoffatom der P(O)-Gruppe kann in Wechselwirkung mit der Bariumsulfatoberfläche treten.

20 Das Dispergiermittel kann beispielsweise ein Phosphorsäurediester sein, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe aufweist.

Ein desagglomeriertes Bariumsulfat mit ganz besonders guten Eigenschaften enthält als Dispergiermittel ein Polymer, das anionische Gruppen aufweist, die in  
25 Wechselwirkung mit der Oberfläche des Bariumsulfats treten können, beispielsweise die oben genannten Gruppen, und durch polare Gruppen, z.B. durch Hydroxyl- oder Aminogruppen, substituiert ist. Bevorzugt sind Polyethergruppen enthalten, die terminal durch Hydroxylgruppen substituiert sind. Infolge dieser Substitution sind die Bariumsulfat-Partikel äußerlich hydrophiliert.  
30 Derartige desagglomeriertes Bariumsulfat zeigt keine Neigung zur Reagglomeration. Es kann bei der Anwendung sogar zu weiterer Desagglomeration kommen. Die polaren Gruppen, insbesondere Hydroxyl- und Aminogruppen, stellen reaktive Gruppen dar, die zur An- oder Einkoppelung besonders in Epoxyharze geeignet sind. Ganz besonders gute Eigenschaften  
35 weist ein desagglomeriertes Bariumsulfat auf, das mit einem Dispergiermittel beschichtet ist, welches eine Vielzahl von Polycarboxylatgruppen und eine Vielzahl von Hydroxygruppen aufweist sowie weitere Substituenten, die sterisch



anspruchsvoll sind, z.B. Polyethergruppen. Eine ganz bevorzugte Gruppe von Dispersionsmitteln sind terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxygruppen substituierte Polyetherpolycarboxylate.

- 5 Derartiges desagglomeriertes Bariumsulfat, das einen Kristallationsinhibitor und eines der besonders bevorzugten sterisch die Reagglomeration verhindernden Dispergiermittel aufweist, besonders ein durch polare Gruppen wie oben beschrieben substituiertes Dispersionsmittel, weist den großen Vorteil auf, dass es sehr feine Primärpartikel und allenfalls gering agglomerierte Sekundärpartikel  
10 umfasst, die, weil sie leicht redispergierbar sind, sehr gut anwendbar sind, beispielsweise sich gut in Polymere einarbeiten lassen und nicht zur Reagglomeration neigen, ja sogar bei der Anwendung weiter desagglomerieren.

- Gemäß einer Ausführungsform liegt das desagglomerierte, beschichtete  
15 Bariumsulfat trocken vor. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt es in Form einer Suspension in Wasser oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vor, wobei die organische Flüssigkeit gegebenenfalls auch Wasser enthalten kann. Bevorzugte organische Flüssigkeiten sind Naphtha, Siedegrenzbenzin oder Alkohole wie Isopropanol. In der Suspension liegt das  
20 desagglomerierte Bariumsulfat vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% oder ganz besonders bevorzugt 1 bis 20 Gew.-% vor.

- Das desagglomerierte Bariumsulfat und besonders seine Suspension,  
25 insbesondere auf wässriger Basis, kann noch Modifizierungsmittel aufweisen, die seine Eigenschaften beeinflussen. Das gegebenenfalls vorhandene zusätzliche Modifizierungsmittel hat vorzugsweise ein geringeres hydrodynamisches Volumen als die als Dispergiermittel verwendete Verbindung. Bevorzugt ist das Modifizierungsmittel niedermolekular; insbesondere enthält es mindestens eine,  
30 insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen anionischen Gruppen. Beispiele besonders gut geeigneter Modifizierungsmittel sind organische Säuren, bevorzugt Essigsäure und Propionsäure, insbesondere Essigsäure. Es wurde gefunden, dass Suspensionen des desagglomerierten Bariumsulfats, besonders wässrige Suspensionen, die organische Säure enthalten, besonders  
35 sedimentationsstabil sind.

Vorteilhaft ist auch das desagglomerierte Bariumsulfat einer durchschnittlichen Primärpartikelgröße  $< 50$  nm, bevorzugt  $< 20$  nm, dass im Wesentlichen agglomeratfrei vorliegt, bei dem somit die durchschnittliche Sekundärpartikelgröße maximal 30% größer ist als die durchschnittliche Primärpartikelgröße.

5

Das desagglomerierte Bariumsulfat kann nach unterschiedlichen Varianten hergestellt werden.

Die erste Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines  
10 kristallisationsinhibierenden Mittels zu fällen und anschließend eine Desagglomeration durchzuführen. Diese Desagglomeration wird in Anwesenheit eines Dispergiermittels durchgeführt.

Die zweite Variante sieht vor, Bariumsulfat in Anwesenheit eines  
15 kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels zu fällen.

Die erste Variante wird nun weiter erläutert.

Bariumsulfat wird nach üblichen Methoden gefällt, z.B. durch Reaktion von  
20 Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure. Dabei werden Verfahren angewendet, bei denen sich Primärpartikel mit der oben angegebenen Feinheit bilden. Bei der Fällung setzt man Additive ein, die die Kristallisation inhibieren, beispielsweise solche, wie sie in der internationalen Patentanmeldung WO 01/92157 A genannt werden, oder die vorstehend  
25 genannten Verbindungen der Formel V, die kristallisationsinhibierende Wirkung aufweisen. Gewünschtenfalls wird das gefällte Bariumsulfat zur Paste oder sogar bis zum trocknen Pulver entwässert. Es folgt eine Nassdesagglomeration. Als Flüssigkeit kann Wasser oder eine organische Flüssigkeit gewählt werden, z.B. ein Alkohol. Die Desagglomeration, die beispielsweise in einer Perlmühle  
30 durchgeführt wird, erfolgt dann in Anwesenheit eines Dispergiermittels. Die Dispergiermittel sind oben genannt; beispielsweise kann man ein Mittel der Formel (I) verwenden, das dispergierende Eigenschaften aufweist. In diesem Fall können das kristallisationsinhibierende und das Dispergiermittel gleich sein. Beim Füllen nutzt man die kristallisationsinhibierende Wirkung aus, bei der  
35 Desagglomeration die dispergierende Wirkung. Bevorzugt verwendet man bei der Desagglomeration jene Dispergiermittel, die sterisch die Reagglomeration verhindern, besonders jene Dispergiermittel, die durch Hydroxygruppen

substituiert sind. Die Vermahlung und damit die Desagglomeration werden solange durchgeführt, bis der gewünschte Grad der Desagglomeration erreicht ist. Bevorzugt führt man die Desagglomeration solange durch, bis das erfindungsgemäße desagglomerierte Bariumsulfat Sekundärteilchen aufweist, von denen 90 % kleiner als 2  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise kleiner als 1  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt kleiner als 250 nm, ganz besonders bevorzugt kleiner als 200 nm sind. Noch mehr bevorzugt desagglomeriert man, bis 90 % der Sekundärteilchen kleiner als 130 nm, insbesondere bevorzugt kleiner als 100 nm, ganz insbesondere bevorzugt kleiner als 80 nm sind, noch bevorzugter < 50 nm sind.

10 Dabei kann das Bariumsulfat teilweise oder sogar weitgehend vollständig in Form nicht agglomerierter Primärpartikel vorliegen (mittlere Partikelgrößen, bestimmt durch XRD oder Laserbeugungsmethoden). Die beim Nassagglomerieren gebildete Suspension des desagglomerierten, ein kristallisationsinhibierendes Mittel sowie ein Dispergiermittel enthaltenden Bariumsulfats kann dann als solche

15 verwendet werden, beispielsweise zur Einarbeitung in Kunststoffe. Wie oben beschrieben, kann man auch eine lagerstabile Suspension erzeugen durch Zusatz von Säure.

Man kann auch eine Trocknung vornehmen, z.B. eine Sprühtrocknung. Die dabei

20 gebildeten Partikel zerfallen wieder sehr leicht in das desagglomerierte Bariumsulfat. Das erfindungsgemäße Bariumsulfat ist aus sehr kleinen Primärpartikeln gebildet und es ist redispersierbar; die Sekundärpartikel liegen in desagglomeriertem Zustand vor.

25 Die zweite Variante der Erfindung sieht vor, dass man die Fällung, z.B. durch Reaktion von Bariumchlorid oder Bariumhydroxid mit Alkalisulfat oder Schwefelsäure, in Anwesenheit eines kristallisationsinhibierenden Mittels und eines Dispergiermittels durchführt; diese Vorgehensweise führt bereits bei der Fällung zur Bildung von desagglomeriertem Bariumsulfat, das leicht

30 redispersierbar ist. Derartige Dispergiermittel, die den Bariumsulfat-Partikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration bei der Fällung hemmende und die Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleihen, sind weiter oben erläutert. Bei dieser Ausführungsform entsteht desagglomeriertes Bariumsulfat bereits bei der Fällung.

35

Das gefällte, Kristallisationsinhibitor und Dispergiermittel enthaltende Bariumsulfat ist im Prinzip gebrauchsfertig und kann als wässrige Suspension verwendet

werden. Wie oben beschrieben, ist eine zusätzliche Stabilisierung der Suspension mit Säure möglich. Man kann das gefällte desagglomerierte Bariumsulfat auch teilweise oder ganz entwässern, z.B. durch Sprühtrocknung. Es entsteht dann eine Paste oder ein Pulver. Das Pulver weist naturgemäß Agglomerate auf. Diese sind aber nicht, dergestalt agglomeriert wie bei Bariumsulfat des Standes der Technik, sondern es handelt sich um lockere Aggregate, die in flüssigen Medien redispergierbar sind und dabei wieder desagglomerierte Partikel bilden. Alternativ kann das Pulver unter Zusatz von Wasser oder organischen Flüssigkeiten in eine Suspension überführt werden; auch dabei werden wieder die desagglomerierten Partikel erhalten, wie sie vor der Trocknung vorlagen. Es kommt auch eine Suspension in einer Kunststoffvormischung in Betracht, die dann das desagglomerierte Bariumsulfat enthält. In manchen Anwendungsfällen ist eine Zerkleinerung der getrockneten Agglomerate oder ihre Überführung in eine Suspension vor der Anwendung nicht nötig, weil sie sich bei der Anwendung in die desagglomerierten Partikel umwandeln, beispielsweise wenn sie in flüssige Vorprodukte eingearbeitet werden. Wenn man die ganz besonders bevorzugten polymeren Dispergiermittel einsetzt, die sterisch die Reagglomeration verhindern und polare Gruppen zur An- oder Einkoppelung in Polymere aufweisen, so wird gar eine weitere Desagglomeration beobachtet.

Das desagglomerierte Bariumsulfat, das als leicht redispergierbares Pulver, gewünschten Falls auch in Form einer wässrigen Suspension oder in Form einer Suspension in einer organischen Flüssigkeit vorliegt, kann für alle Zwecke verwendet werden, für die Bariumsulfat üblicherweise verwendet wird. Besonders gut geeignet ist es als Zusatz in härtbaren Massen und gehärteten Massen, zu denen u.a. auch Klebstoffe und Dichtungsmassen gehören.

Überraschenderweise kann das desagglomerierte Bariumsulfat als Katalysator für die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, vorzugsweise der Epoxidgruppen enthaltenden erfindungsgemäßen härtbaren Massen, dienen.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an desagglomeriertem Bariumsulfat kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 0,05 bis 10, bevorzugt 0,05 bis 8 und insbesondere 0,05 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Massen.

Der Festkörpergehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen, d. h. der Gehalt an Bestandteilen, die die aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen hergestellten erfindungsgemäßen gehärteten Massen aufbauen, kann sehr breit variieren und richtet sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Festkörpergehalt bei 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 und insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße härtbare Masse.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten vorzugsweise neben dem vorstehend beschriebenen, desagglomerierten Bariumsulfat mindestens ein härtbares Bindemittel (A), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus niedermolekularen Verbindungen, Oligomeren und Polymeren, vorzugsweise Oligomeren und Polymeren.

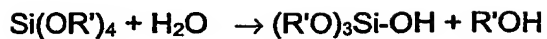
Der Gehalt der erfindungsgemäßen härtbaren Massen an den Bindemitteln (A) kann sehr breit variieren und richtet sich auch nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 50 bis 99,9, bevorzugt 60 bis 99,9 und insbesondere 70 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen härtbaren Masse.

Bei den härtbaren niedermolekularen Bindemitteln (A) handelt es sich vorzugsweise um epoxyfunktionelle Silane, wie sie z.B. aus den Patentanmeldungen EP 1 179 575 A 2, WO 00/35599 A, WO 99/52964 A, WO 99/54412 A, DE 197 26 829 A 1 oder DE 195 40 623 A 1, bekannt sind, insbesondere Glycidyoxypropyltrimethoxysilan oder Glycidyoxypropyltriethoxysilan, und/oder um Silane, die mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe, insbesondere eine Vinylgruppe oder eine Methacrylat- oder Acrylatgruppe enthalten, wie sie z. B. aus den Patentanmeldungen WO 00/22052 A, WO 99/54412 A, DE 199 10 876 A 1 oder DE 197 19 948 A 1 bekannt sind, insbesondere die nachstehend beschriebenen Monomeren (a2).

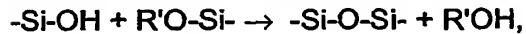
Außerdem können die Hydrolysate und/oder Kondensate dieser niedermolekularen Verbindungen als Bindemittel (A) eingesetzt werden.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man die niedermolekularen Bindemittel (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert. Dessen Basisreaktionen lassen sich anhand der Tetraorthosilikate erläutern. Diese werden gegebenenfalls in Gegenwart eines Co-Lösemittels hydrolysiert und kondensiert:

## Hydrolyse



## Kondensation



wobei R' eine Alkylgruppe, wie Methyl oder Ethyl, sein kann. Zur Katalyse der Reaktionen werden Säuren, Basen oder Fluoridionen eingesetzt.

10

Die härtbaren Polymeren und Oligomeren (A) enthalten mindestens eine, reaktive funktionelle Gruppe (a1) und bevorzugt mindestens zwei und insbesondere mindestens drei reaktive funktionelle Gruppen (a1), die die Oligomeren und Polymeren (A) thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtpbar machen. Beispiele geeigneter reaktiver funktioneller Gruppen (a1) sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411 A, Seite 10, Zeile 20, bis Seite 12, Zeile 2, und Seite 20, Zeile 1, bis Seite 22, Zeile 16, bekannt. Insbesondere werden Epoxidgruppen (a1) verwendet.

15

Bevorzugt sind die Oligomeren und Polymeren (A) Hydrolysate und/oder Kondensate, die herstellbar sind, indem man Oligomere und/oder Polymere (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, hydrolysiert und/oder kondensiert.

20

Die Oligomeren und/oder Polymeren (A), die Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthalten, können aber auch als härtpbare Bestandteile (A) verwendet werden.

25

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind herstellbar, indem man Epoxidgruppen und hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltende Oligomere und/oder Polymere (A) vorzugsweise im Rahmen des sogenannten Sol-Gel-Verfahrens kondensiert, dessen Basisreaktionen vorstehend beschrieben werden.

30

Die Oligomeren (A) enthalten im statistischen Mittel mehr als 2 und nicht mehr als 15 eingebaute Monomereinheiten. Im Allgemeinen enthalten die Polymeren (A) mehr als 10, vorzugsweise mehr als 15, eingebaute Monomereinheiten.

35

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) sind jeweils aus mindestens einem, insbesondere einem, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomer (A) oder Polymer (A) herstellbar. Für besondere Anwendungszwecke können aber auch Gemische aus mindestens zwei unterschiedlichen, hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren (A), Polymeren (A) oder Oligomeren und Polymeren (A) eingesetzt werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) enthalten jeweils mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine im o. g. Sinne hydrolysierbare Silangruppe (a2). Vorzugsweise enthalten sie im statistischen Mittel mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, Epoxidgruppen (a1) und mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, hydrolysierbare Silangruppen (a2). Dabei kann es sich um terminale und/oder laterale Epoxidgruppen (a1) und hydrolysierbare Silangruppen (a2) handeln.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) können einen linearen, sternförmig oder dendrimer verzweigten oder kammförmigen Aufbau haben. Innerhalb eines hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) können diese Strukturen miteinander kombiniert vorliegen. Dabei können die Monomereinheiten statistisch, alternierend oder blockartig verteilt vorliegen, wobei innerhalb eines hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren oder Polymeren (A) diese Verteilungen miteinander kombiniert vorliegen können.

Die zahlenmittleren und massenmittleren Molekulargewichte und die Uneinheitlichkeit des Molekulargewichts der Oligomeren und Polymeren (A') können breit variieren und richten sich nach den Erfordernissen des Einzelfalls. Vorzugsweise liegt das zahlenmittlere Molekulargewicht (bestimmt mit Gelpermeationschromatographie mit Polystyrol als internem Standard) bei 800 bis 3.000, bevorzugt 1.000 bis 2.500 und insbesondere 1.000 bis 2.000 Dalton. Vorzugsweise liegt das massenmittlere Molekulargewicht bei 1.000 bis 8.000, bevorzugt 1.500 bis 6.500 und insbesondere 1.500 bis 6.000 Dalton. Vorzugsweise ist die Uneinheitlichkeit  $< 10$ , bevorzugt  $< 8$  und insbesondere  $< 5$ .

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) können all den Polymerklassen entstammen, bei deren Herstellung und danach die Epoxidgruppen (a1) und die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) nicht umgesetzt

werden. Der Fachmann kann daher die geeigneten Polymerklassen aufgrund seines allgemeinen Fachwissens leicht auswählen. Vorzugsweise sind die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) Additionspolymere, insbesondere Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere.

5

Die Epoxidgruppen (a1) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) über verknüpfende, organische Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei Epoxidgruppen (a1) über eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine Epoxidgruppe (a1) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

10

15

Vorzugsweise enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, Gruppe (G11), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, insbesondere Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, Arylgruppen, oder sie bestehen hieraus.

20

25

Insbesondere ist die zweibindige Gruppe (G11) eine unverzweigte, nicht cyclische, unsubstituierte, zweibindige Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie eine Methylen-, Ethylen-, Trimethylen- oder Tetramethylengruppe.

30

Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, mindestens zweibindige, insbesondere zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe (G12), vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ether-, Thioether-, Carbonsäureester-, Thiocarbonsäureester-, Carbonat-, Thiocarbonat-, Phosphorsäureester-, Thiophosphorsäureester-, Phosphonsäureester-, Thiophosphonsäureester-, Phosphit-, Thiophosphit-, Sulfonsäureester-, Amid-, Amin-, Thioamid-, Phosphorsäureamid-, Thiophosphorsäureamid-, Phosphonsäureamid-, Thiophosphonsäureamid-,

35



Sulfonsäureamid-, Imid-, Hydrazid-, Urethan-, Harnstoff-, Thioharnstoff-, Carbonyl-, Thiocarbonyl-, Sulfon- oder Sulfoxidgruppen, insbesondere Carbonsäureestergruppen.

Beispiele geeigneter Substituenten sind Halogenatome, insbesondere Fluoratome und Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen oder Alkoxygruppen. Vorzugsweise sind die vorstehend beschriebenen Gruppen (G1) und (G11) unsubstituiert.

Bevorzugt sind die Epoxidgruppen (a1) über eine Gruppe (G11) und diese wiederum über eine Gruppe (G12), besonders bevorzugt gemäß der allgemeinen Formel I:

$-(G12)-(G11)-\text{Epoxid} \quad (I),$

mit der Hauptkette verbunden. Insbesondere wird als Gruppe der allgemeinen Formel I

$-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Epoxid} \quad (I1)$

verwendet.

Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) können unterschiedliche Strukturen aufweisen. Vorzugsweise werden sie aus der Gruppe, bestehend aus hydrolysierbaren Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:

$-\text{SiR}_m\text{R}'_n \quad (II),$

ausgewählt.

In der allgemeinen Formel II haben die Indices und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R einbindiges, hydrolysierbares Atom oder einbindige, hydrolysierbare Gruppe;

R' einbindiger, nicht hydrolysierbarer Rest;

m ganze Zahl von 1 bis 3, vorzugsweise 3, und

n 0 oder 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1,

mit der Maßgabe, dass  $m + n = 3$ .

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Atome R sind Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom und Iod.

5

Beispiele geeigneter, einbindiger, hydrolysierbarer Reste R sind Hydroxylgruppen, Aminogruppen  $-NH_2$  und Gruppen der allgemeinen Formel III:

$R^1-X-$  (III),

10

worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

X Sauerstoffatom, Schwefelatom, Carbonylgruppe, Thiocarbonylgruppe, Carboxylgruppe, Thiocarbonsäure-S-estergruppe, Thiocarbonsäure-O-estergruppe oder Aminogruppe  $-NH-$  oder  $-NR^1-$ , vorzugsweise Sauerstoffatom; und

15

$R^1$  einbindiger, organischer Rest.

20 Der einbindige, organische Rest  $R^1$  enthält mindestens eine Gruppe (G2), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus substituierten und unsubstituierten, vorzugsweise unsubstituierten, verzweigten und unverzweigten, vorzugsweise unverzweigten, cyclischen und nicht cyclischen, vorzugsweise nicht cyclischen, Alkyl-, Alkenyl- und Alkynylgruppen, vorzugsweise Alkylgruppen, sowie substituierten und unsubstituierten  
25 Arylgruppen; insbesondere unsubstituierten, unverzweigten, nicht cyclischen Alkylgruppen; oder er besteht hieraus.

Beispiele geeigneter Substituenten sind die vorstehend genannten.

30 Besteht der Rest  $R^1$  aus einer Gruppe (G2), ist diese einbindig.

Enthält der Rest  $R^1$  eine Gruppe (G2), ist diese mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit  $-X-$  verknüpft. Darüber hinaus kann der Rest  $R^1$  noch mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen Gruppen (G12)  
35 enthalten.

Enthält der Rest  $R^1$  mindestens zwei Gruppen (G2), ist mindestens eine von ihnen mindestens zweibindig, insbesondere zweibindig, und direkt mit -X- verknüpft. Diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) ist mit mindestens einer weiteren Gruppe (G2) verknüpft. Vorzugsweise ist diese direkt mit -X- verknüpfte Gruppe (G2) mit der  
5 weiteren Gruppe (G2) über eine Gruppe (G12) oder den weiteren Gruppen (G2) über mindestens zwei Gruppen (G12) verknüpft.

Bevorzugt besteht der Rest  $R^1$  aus einer Gruppe (G2). Insbesondere wird der Rest  $R^1$  aus der Gruppe, bestehend aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt.

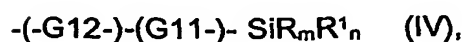
10

Insbesondere werden die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) aus der Gruppe, bestehend aus Trimethoxysilyl, Triethoxysilyl, Tripropoxysilyl und Tributoxysilyl, insbesondere Trimethoxysilyl und Triethoxysilyl, ausgewählt.

15 Die hydrolysierbaren Silangruppen (a2) sind mit der Hauptkette oder den Hauptketten der Oligomeren und Polymeren (A) vorzugsweise über die vorstehend beschriebenen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) kovalent verbunden. Dabei kann eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) oder es können mindestens zwei hydrolysierbare Silangruppen (a2) über  
20 eine mindestens dreibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft sein. Bevorzugt ist eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) über eine zweibindige, verknüpfende, organische Gruppe (G1) mit der Hauptkette verknüpft.

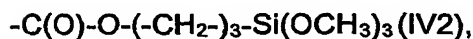
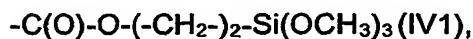
25 Vorzugsweise enthalten auch hier die einbindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) mindestens eine, insbesondere eine, der vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, Gruppen (G11) oder sie bestehen hieraus. Bevorzugt enthalten die zweibindigen, verknüpfenden, organischen Gruppen (G1) darüber hinaus noch mindestens eine, insbesondere eine, der  
30 vorstehend beschriebenen, mindestens zweibindigen, insbesondere zweibindigen, verknüpfenden, funktionellen Gruppen (G12).

Bevorzugt sind die Silangruppen (a2) über eine zweibindige, verknüpfende Gruppe (G11) und diese wiederum über eine zweibindige, verknüpfende, funktionelle Gruppe  
35 (G12) gemäß der allgemeinen Formel (IV):

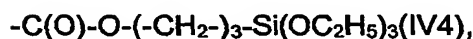
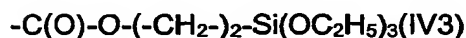


worin die Indizes und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, mit der Hauptkette der Oligomeren und Polymeren (A) verknüpft. Ganz besonders bevorzugt werden die folgenden Gruppen der allgemeinen Formel IV verwendet:

5



10



15

und



20

insbesondere (IV4).

Das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A') kann breit variieren. Vorzugsweise liegt es bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1.

25

Ganz besonders vorteilhaft sind die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A), die laterale und/oder terminale Epoxidgruppen (a1) und laterale und/oder terminale, hydrolysierbare Silangruppen (a2) der allgemeinen Formel II:

30



worin die Indices und die Variablen die vorstehend angegebene Bedeutung haben, im Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1, enthalten. Diese erfindungsgemäßen

35

(Meth)Acrylatcopolymerisate (A') liefern ganz besonders vorteilhafte Hydrolysate und/oder Kondensate (A).

Neben den vorstehend beschriebenen Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) können die Oligomeren und Polymeren (A) noch weitere laterale und/oder terminale Gruppen (a3) enthalten. Wesentlich ist, dass die Gruppen (a3) weder mit den Epoxidgruppen (a1) und Silangruppen (a2) reagieren, noch den Ablauf der Kondensation stören. Beispiele geeigneter Gruppen (a3) sind Fluoratome, Chloratome, Nitrilgruppen, Nitrogruppen, Alkoxygruppen, Polyoxyalkylengruppen oder die vorstehend beschriebenen, einbindigen, organischen Reste R<sup>1</sup>, insbesondere Arylgruppen, Alkylgruppen und Cycloalkylgruppen. Mit Hilfe dieser Gruppen (a3) kann das Eigenschaftsprofil der hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) und damit der Hydrolysate und/oder Kondensate (A) in vorteilhafter Weise breit variiert werden.

Die hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) sind durch Copolymerisation mindestens eines, insbesondere eines, mindestens eine, insbesondere eine, Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, insbesondere einem, mindestens eine, insbesondere eine, Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar. Dabei können die Monomeren (a1) und (a2) noch mit mindestens einem Monomeren (a3), das mindestens eine Gruppe (a3) enthält, copolymerisiert werden.

Besondere Vorteile resultieren, wenn die Monomeren (a1) und (a2) in einem Molverhältnis von (a1) : (a2) = 1,5 : 1 bis 1 : 1,5, bevorzugt 1,3 : 1 bis 1 : 1,3 und insbesondere 1,1 : 1 bis 1 : 1,1 miteinander copolymerisiert werden. Ganz besondere Vorteile werden erhalten, wenn hierbei das vorstehend beschriebene Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in den Oligomeren und Polymeren (A') resultiert.

Vorzugsweise enthalten die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine, insbesondere eine, olefinisch ungesättigte Gruppe.

Beispiele geeigneter, olefinisch ungesättigter Gruppen sind (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen, bevorzugt Methacrylatgruppen und Acrylatgruppen, insbesondere Methacrylatgruppen.

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a1) ist Glycidylmethacrylat.

Ein Beispiel für ein besonders gut geeignetes Monomer (a2) ist Methacryloxypropyltrimethoxysilan (MPTS), das unter der Marke Dynasilan® MEMO von der Firma Degussa vertrieben wird, oder Methacryloxymethyltriethoxysilan oder Methacryloxymethyl-methyldiethoxysilan, die unter den Marken Geniosil® XL 34 und Geniosil® XL 36 von der Firma Wacker vertrieben werden.

Beispiele geeigneter Monomere (a3) werden in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 24, Zeilen 9, bis Seite 28, Zeile 8, beschrieben.

Vorzugsweise sind die Oligomeren und Polymeren (A') in an sich bekannter Weise durch radikalische Copolymerisation der Monomeren (a1) und (a2) sowie gegebenenfalls (a3), bevorzugt in Masse oder in Lösung, insbesondere in Lösung, herstellbar.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A) werden vorzugsweise hergestellt, indem man die vorstehend beschriebenen hydrolysierbare Silangruppen (a2) enthaltenden Oligomeren und/oder Polymeren (A) vorzugsweise bei einem pH-Wert < 7 kondensiert. Die Hydrolyse und/oder Kondensation erfolgt in einem Sol-Gel-Verfahren durch die Umsetzung mit Wasser in der Gegenwart einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise einer organischen Säure, insbesondere Ameisensäure oder Essigsäure. Vorzugsweise wird die Kondensation bei -10 bis + 80, bevorzugt 0 bis + 80 und insbesondere + 10 bis + 75 °C durchgeführt.

Die Hydrolyse und/oder Kondensation kann in der Gegenwart von üblichen und bekannten, hydrolysierbaren, niedermolekularen Silanen, die von den niedermolekularen Verbindungen (A) verschieden sind, und/oder hydrolysierbaren Metallalkoxiden, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 40 857 A 1 beschrieben werden, von den desagglomerierten Bariumsulfat-Nanopartikeln (N) und/oder von hiervon verschiedenen Nanopartikeln durchgeführt werden.

Die Hydrolysate und/oder Kondensate (A), können als Lösung oder Dispersion weiterverarbeitet oder direkt als erfindungsgemäße härtbare Massen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie vor ihrer weiteren Verarbeitung zu den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weitgehend von Wasser und/oder organischen Lösemitteln befreit.

Als Katalysatoren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen Verbindungen von Metallen mit mindestens einer organischen, vorzugsweise nichtaromatischen Verbindung, die Chelatliganden zu bilden vermag, zugesetzt werden. Bei den Chelatliganden bildenden Verbindungen handelt es sich um organische Verbindungen mit mindestens zwei funktionellen Gruppen, die an Metallatome oder -ionen koordinieren können. Üblicherweise handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Elektronendonatoren, welche Elektronen an Metallatome oder -ionen als Elektronenakzeptoren abgeben. Es sind grundsätzlich alle organischen Verbindungen der genannten Art geeignet, solange sie nicht die Vernetzung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen zu gehärteten erfindungsgemäßen Massen nachteilig beeinflussen oder gar völlig verhindern. Beispiele geeigneter organischer Verbindungen sind Dimethylglyoxim oder Verbindungen, die Carbonylgruppen in 1,3-Stellung enthalten, wie Acetylaceton oder Acetessigsäureethylester. Ergänzend wird auf Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1989, Band 1, Seite 634, verwiesen. Insbesondere werden Aluminiumchelatkomplexe als Katalysatoren verwendet.

Des Weiteren können den Hydrolysaten und/oder Kondensaten (A) bzw. den erfindungsgemäßen härtbaren Massen übliche und bekannte Katalysatoren für die Vernetzung der Epoxidgruppen, wie Lewissäuren, Aluminium- oder Zinnverbindungen von Aminen oder Heterocyclen, zugesetzt werden, wie sie beispielsweise in dem Buch von Bryan Ellis, »Chemistry and Technology of Epoxy Resins«, University of Sheffield, Blackie Academic & Professional, beschrieben werden.

Außerdem können ihnen übliche und bekannte, lacktypische Bestandteile zugesetzt werden. Beispiele geeigneter Bestandteile werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 14, Zeile 9, bis Seite 35, Zeile 31, beschrieben.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern kann mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 36, Zeilen 13 bis 20, beschriebenen Verfahren und Vorrichtungen durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen enthalten übliche und bekannte organische Lösemittel (vgl. die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 35, Zeilen 12

bis 14) sowie vorzugsweise Wasser. Dies ist ein besonderer Vorteil der flüssigen erfindungsgemäßen härtbaren Massen, dass sie einen Festkörpergehalt > 30 Gew.-%, aufweisen können, ohne dass dadurch ihre sehr gute Transportfähigkeit, Lagerstabilität und Verarbeitbarkeit, insbesondere ihre Applizierbarkeit, in Mitleidenschaft gezogen werden.

Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen dienen der Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen. Vorzugsweise werden sie dabei als pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungsstoffe, insbesondere Klarlacke, sowie als Ausgangsprodukte für Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragenden Folien eingesetzt.

Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste, pigmentierte und nicht pigmentierte Beschichtungen und Lackierungen, bevorzugt transparente, insbesondere klare, Klarlackierungen, Formteile, insbesondere optische Formteile, und freitragende Folien. Ganz besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen gehärteten Massen hochkratzfeste Klarlackierungen sowie hochkratzfeste Klarlackierungen im Rahmen von farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen auf üblichen und bekannten Substraten (vgl. hierzu die internationale Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 41, Zeile 6, bis Seite 43, Zeile 6, i. V. m. Seite 44, Zeile 6, bis Seite 45, Zeile 6).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen gehärteten Massen aus den erfindungsgemäßen härtbaren Massen weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern wird mit Hilfe üblicher und bekannter Verfahren und Vorrichtungen, die für die jeweilige erfindungsgemäße gehärtete Masse typisch sind, durchgeführt.

Insbesondere werden die erfindungsgemäßen härtbaren Beschichtungsstoffe mit Hilfe der in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 37, Zeilen 4 bis 24, beschriebenen, üblichen und bekannten Verfahren und Vorrichtungen auf Substrate appliziert.

Die Härtung der erfindungsgemäßen härtbaren Massen kann, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 03/016411, Seite 38, Zeile 1, bis Seite 41, Zeile 4, beschrieben, durchgeführt werden.



Die erfindungsgemäßen härtbaren Massen liefern neue gehärtete Massen, insbesondere Beschichtungen und Lackierungen, speziell Klarlackierungen, Formteile, speziell optische Formteile, und freitragende Folien, die hoch kratzfest und chemikalienstabil sind. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemäßen  
5 Beschichtungen und Lackierungen, speziell die Klarlackierungen, auch in Schichtdicken  $> 40 \mu\text{m}$  herstellen, ohne dass Spannungsrisse auftreten.

Die erfindungsgemäßen gehärteten Massen eignen sich daher hervorragend als hochkratzfeste, dekorative, schützende und/oder effektgebende Beschichtungen und  
10 Lackierungen von Karosserien von Fortbewegungsmitteln jeglicher Art (insbesondere mit Muskelkraft betriebene Fortbewegungsmittel, wie Fahrräder, Kutschen oder Draisinen, Fluggeräte, wie Flugzeuge, Helikopter oder Zeppeline, Schwimmkörper, wie Schiffe oder Bojen, Schienenfahrzeuge und Kraftfahrzeuge, wie Lokomotiven, Triebwagen, Eisenbahnwaggons, Motorräder, Busse, LKW oder PKW) oder von Teilen  
15 hiervon; von Bauwerken im Innen- und Außenbereich; von Möbeln, Fenstern und Türen; von Kunststoffformteilen vor allem aus Polycarbonat, insbesondere CDs und Fenster, speziell Fenster im Automobilbereich; von industriellen Kleinteilen, von Coils, Containern und Emballagen; von weißer Ware; von Folien; von optischen, elektrotechnischen und mechanische Bauteilen sowie von Glashohlkörpern und  
20 Gegenständen des täglichen Bedarfs.

Insbesondere können die erfindungsgemäßen Beschichtungen und Lackierungen, insbesondere die Klarlackierungen, in dem technologisch und ästhetisch besonders anspruchsvollen Gebiet der Automobilserienlackierung (OEM) eingesetzt werden.  
25 Dabei zeichnen sie sich vor allem durch eine besonders hohe Waschstraßenbeständigkeit und Kratzfestigkeit aus.

## Beispiele

### 30 Herstellbeispiel 1

#### Die Herstellung eines Kondensats (A)

In einem Dreihalskolben aus Glas, ausgerüstet mit Rührer, Rückflusskühler,  
35 Gaseinleitung und zwei Zulaufgefäßen, wurden 534,63 Gewichtsteile Ethoxypropanol und 59,37 Gewichtsteile Propylglykol vorgelegt. Die Vorlage wurde unter Stickstoff und unter Rühren auf  $133^\circ\text{C}$  erhitzt. Anschließend wurden der erste Zulauf, bestehend aus

380,26 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat und 664,27 Gewichtsteilen Methacryloxypropyltrimethoxysilan und der zweite Zulauf, bestehend aus 169,64 Gewichtsteilen tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, 172,64 Gewichtsteilen Ethoxypropanol und 19,18 Gewichtsteilen Propylglykol gleichzeitig beginnend unter  
5 Rühren zur Vorlage langsam zudosiert. Dabei wurde der erste Zulauf während zwei Stunden und der zweite Zulauf während fünf Stunden zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während 1,5 Stunden bei 130 ° C unter Rühren nachpolymerisiert. Das resultierende Methacrylatcopolymerisat (A') wies einen Restmonomergehalt unterhalb der gaschromatographischen Nachweisgrenze auf.

10 102,8 Gewichtsteile des Methacrylatcopolymerisats (A') wurden mit 184,3 Gewichtsteilen Isopropanol, 171,3 Gewichtsteilen 2N Ameisensäure und 46,3 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während einer Stunde bei 70 ° C gerührt und anschließend mit 95,4  
15 Gewichtsteilen Ethoxypropanol versetzt. Anschließend wurden die niedrig siedenden Bestandteile bei einer maximalen Temperatur von 70 ° C im Vakuum abdestilliert.

## Herstellbeispiel 2

20 Herstellung von Bariumsulfat durch Fällung in Anwesenheit von kristallisationsinhibierenden Mitteln und polymeren Dispergiermitteln bei der Fällung

Als Ausgangsmaterialien wurden Bariumchlorid und Natriumsulfat eingesetzt.

### 2.1 Laborversuch:

25 In einem 200ml Messkolben wurden 7,77g des terminal durch Hydroxygruppen substituierten Polyetherpolycarboxylats vom Melpers-Typ (Melpers ® 0030 ) der Firma SKW eingewogen und mit Wasser auf 200ml aufgefüllt. Diese Menge  
30 entsprach 50% Melpers ® (w = 30%) bezogen auf die max. entstehende Menge BaSO<sub>4</sub> (= 4,67g).

35 In einem 600ml hohen Becherglas wurden 50ml einer 0,4m BaCl<sub>2</sub> – Lösung vorgelegt, diese wurde mit 200 ml der Melpers ®-Lösung versetzt. Mittig in das Becherglas tauchte ein Ultraturrax als Dispergierhilfe ein, der mit 5000U/min betrieben wurde. Im Einsaugbereich des Ultraturrax gab man über einen Schlauch mittels Dosimaten 50 ml einer 0,4 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – Lösung, die mit Zitronensäure

versetzt wurde (50% Zitronensäure bez. auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4 = 2,33\text{g}$  pro  $50\text{ml}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), zu. Sowohl die  $\text{BaCl}_2/\text{Melpers}^\circledR$  – Lösung als auch die  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Zitronensäure}$  – Lösung wurden vor der Fällung mittels  $\text{NaOH}$  alkalisch gemacht; der pH-Wert lag bei ca. 11-12.

5

Das erhaltene, desagglomeriert anfallende Bariumsulfat besaß eine Primärpartikelgröße von etwa 10 bis 20 nm; die Sekundärpartikelgröße lag im gleichen Bereich, so dass es als weitgehend agglomeratfrei angesehen werden konnte.

10

### 2.2 Herstellung des desagglomerierten Bariumsulfats im Technikumsmaßstab:

In einem 30L-Fass wurden 5L einer 0,4m  $\text{BaCl}_2$  – Lösung vorgelegt. Dazu wurde unter Rühren 780g des  $\text{Melpers}^\circledR$ -Produkts gegeben (50%, bez auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4 = 467\text{g}$ ). Diese Lösung wurde mit 20L entmineralisiertem Wasser versetzt. In dem Fass wurde ein Ultraturrax betrieben, in dessen Einsaugbereich über ein Edelstahlrohr mittels Schlauchpumpe 5L einer 0,4m  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung zugegeben wurde. Die  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  Lösung wurde vorher mit Zitronensäure versetzt ( $233\text{ g}/5\text{L Na}_2\text{SO}_4 = 50\%$  Zitronensäure, bez. auf max. entstehendes  $\text{BaSO}_4$ ). Wie bei den Laborversuchen wurden auch vor dem Fällens in diesen Versuchen beide Lösungen mittels  $\text{NaOH}$  alkalisch gemacht. Die Eigenschaften bezüglich Primärpartikelgröße und Brauchbarkeit entsprachen denen des Bariumsulfats aus Herstellbeispiel 2.1. Es war ebenfalls weitgehend agglomeratfrei.

### 25 Herstellbeispiel 3

Herstellung einer stabilisierten, 16 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

Eine etwa 1%-ige, wässrige Suspension (kolloidale Lösung) des gemäß Beispiel 30 1.2 hergestellten, desagglomerierten Bariumsulfats wurde zunächst mit 0,5 N Essigsäure auf pH 6 eingestellt. Anschließend wurden 10 Gew.-% einer 0,5-%igen Ammoniaklösung zugegeben, so dass der resultierende pH-Wert bei 10 lag. Daraufhin wurde die Zubereitung am Rotationsverdampfer weiter eingeeengt, bis ein Festkörpergehalt von 16 Gew.-% erreicht war. Die so erhaltene Lösung war bei 35 Raumtemperatur über mehr als eine Woche stabil und konnte für die Herstellung härtdar Masson eingesetzt werden.

#### Herstellbeispiel 4

Herstellung einer stabilisierten, 10 Gew.-% Bariumsulfat enthaltenden Suspension

- 5 Herstellbeispiel 3 wurde analog wiederholt, jedoch wurde nur bis zu einem Gehalt von 10 Gew.-% Bariumsulfat aufkonzentriert. Die Suspension war über drei Wochen stabil. Zur Bestimmung des hydrodynamischen Volumens des desagglomerierten Bariumsulfats wurde die dynamische Lichtstreuung (PCS) herangezogen. Es ergab sich ein hydrodynamischer Radius von 24 nm.
- 10 Berücksichtigte man den Einfluss der Oberflächenmodifikation und der Hydrathülle, ergab sich eine Partikelgröße der eigentlichen Bariumsulfat-Nanopartikel von 20 nm.

#### Beispiele 1 bis 3 und Vergleichsversuch V 1

- 15 Die Herstellung der Klarlacke 1 bis 3 und V 1 sowie der Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1

- Die Klarlacke 1 bis 3 und V 1 wurden durch Vermischen der in Tabelle 1 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Alle vier
- 20 Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

- Die Klarlacke 1 bis 3 und V 1 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

- 25 Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests bestimmt.

- 30 Zur Durchführung des Stahlwolle-Kratztests wurde ein Hammer nach DIN 1041 (Gewicht ohne Stiel: 800 g; Stiellänge: 35 cm) verwendet. Die Prüftafeln wurden vor dem Test während 24 Stunden bei Raumtemperatur gelagert.

- 35 Die flache Hammerseite wurde mit einer Lage Stahlwolle bespannt und mit Tesakrepp an den hochgeschlagenen Seiten befestigt. Der Hammer wurde im rechten Winkel auf die Klarlackierungen aufgesetzt. Das Gewichtsstück des Hammers wurde ohne zu

verkannten und ohne zusätzliche Körperkraft in einer Spur über die Oberfläche der Klarlackierung geführt.

Bei jeder Prüfung wurden 10 Doppelhübe per Hand ausgeführt. Nach jeder dieser  
5 Einzelprüfungen wurde die Stahlwolle ausgetauscht.

Nach der Belastung wurden die Prüfflächen mit einem weichen Tuch von den  
Stahlwolleresten gereinigt. Die Prüfflächen wurden visuell unter Kunstlicht ausgewertet  
und wie folgt benotet:

10

Note    Schädigungsbild

1        nicht vorhanden

2        gering

15      3        mäßig

4        mäßig bis mittel

5        stark

6        sehr stark

20      Die Auswertung erfolgte unmittelbar nach dem Versuchsende. Die Ergebnisse finden  
sich ebenfalls in der Tabelle 1.

**Tabelle 1: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 1 bis 3 und V 1 und die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 1 bis 3 und V 1**

Bestandteil	Gewichtsteile im Klarlack:			
	1	2	3	V 1
Kondensat (A) gemäß Herstellbeispiel 1	5	5	5	5
1-Gew.-%-ige wässrige Lösung von desagglomeriertem Bariumsulfat gemäß Herstellbeispiel 2	0,5	0,75	0,5	-
1-Gew.-%-ige Lösung von Methylimidazol in Propylglykol	-	-	0,11	-
Verlaufmittel (Byk ® 301 der Firma Byk Chemie)	0,6	0,6	0,6	0,6
Klarlackierung: Stahlwolle-Kratztest (Note)	2	2	1	5

Die Ergebnisse untermauern die hohe Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 1 bis 3. Überraschend ist, dass die hohe Kratzfestigkeit bereits mit sehr geringen Mengen an desagglomeriertem Bariumsulfat in der Größenordnung von 0,1 bis 0,15 Gew.-%, bezogen auf den Festkörper, erzielt werden konnte.

#### Beispiel 4 und Vergleichsversuch V 2

Die Herstellung der Klarlacke 4 und V 2 sowie der Klarlackierungen 4 und V 2

Die Klarlacke 4 und V 2 wurden durch Vermischen der in Tabelle 2 angegebenen Bestandteile und Homogenisieren der resultierenden Mischungen hergestellt. Die beiden Klarlacke waren transparent und klar, transportfähig und lagerstabil.

Die Klarlacke 4 und V 2 wurden auf Glastafeln aufgerakelt und während 22 Minuten bei 140 °C thermisch gehärtet. Für die thermische Härtung wurden Umluftöfen der Firma Heraeus verwendet.

5

Es wurden hochglänzende, klare Klarlackierungen 4 und V 2 erhalten, die einen sehr guten Verlauf aufwiesen und frei von Spannungsrissen und Oberflächenstörungen wie Krater waren. Ihre Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des Stahlwolle-Kratztests und der relativen elastischen Tiefenrückfederung (Fischerscope), die sehr gut mit der

10

Waschstraßenbeständigkeit korreliert, bestimmt.

Die Ergebnisse finden sich ebenfalls in der Tabelle 2. Sie untermauern erneut, dass die Verwendung des desagglomerierten Bariumsulfats selbst in geringen Mengen zu einer signifikanten Erhöhung der Kratzfestigkeit und der Waschstraßenbeständigkeit führt.

15

Tabelle 2: Die stoffliche Zusammensetzung der Klarlacke 4 und V 2 und die Kratzfestigkeit der Klarlackierungen 4 und V 2

Bestandteil	Gewichtsteile im Klarlack:	
	4	V 2
Kondensat (A) gemäß Herstellbeispiel 1	3	5
10-Gew.-%-ige wässrige Lösung von desagglomeriertem Bariumsulfat gemäß Herstellbeispiel 4	0,5	-
Verlaufmittel (Byk ® 301 der Firma Byk Chemie)	0,6	0,6
Klarlackierung:		
Stahlwolle-Kratztest (Note)	5	2

20

25

30

35

Relative elastische

Tiefenrückfederung (%)

54,75

61,12



## Patentansprüche

1. Härtbare Massen, enthaltend desagglomeriertes, mindestens ein Dispergiermittel enthaltendes Bariumsulfat, umfassend mindestens einen Kristallisationsinhibitor enthaltende Nanopartikel einer Primärpartikelgröße < 0,5 µm, vorzugsweise < 0,1 µm, insbesondere < 30 nm.

2. Härtbare Massen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationsinhibitor aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen der allgemeinen Formel V oder ihren Salzen



worin der Index und die Variablen die folgende Bedeutung haben:

$R^2$  organischer Rest, der hydrophobe und/oder hydrophile Teilstrukturen aufweist;

A C, P(OH), O-P(OH), S(O) oder O-S(O); und

p 1 bis 10.000, vorzugsweise 1 bis 5;

ausgewählt wird.

3. Härtbare Massen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Rest  $R^2$  eine niedermolekulare, oligomere oder polymere, gegebenenfalls verzweigte und/oder cyclische Kohlenstoffkette ist, die gegebenenfalls Sauerstoff, Phosphor, Stickstoff oder Schwefel als Heteroatome enthält, und/oder durch Reste substituiert ist, die über Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor oder Schwefel an den Rest  $R^2$  gebunden sind.

4. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Kristallisationsinhibitor eine Carbonsäure mit mindestens zwei Carboxylatgruppen und mindestens einer Hydroxygruppe, ein Alkylsulfat, ein Alkylbenzolsulfonat, eine Polyacrylsäure oder eine gegebenenfalls hydroxysubstituierte Diphosphonsäure ist.

5. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel den Bariumsulfatpartikeln eine elektrostatisch, sterisch oder elektrostatisch und sterisch die Agglomeration hemmende bzw. Reagglomeration verhindernde Oberfläche verleiht.
6. Härtbare Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Phosphorsäurediester ist, der als Teilstrukturen eine Polyethergruppe und eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe aufweist.
7. Härtbare Massen nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel reaktive Gruppen zur kovalenten Anbindung aufweist.
8. Härtbare Massen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die reaktiven Gruppen Hydroxygruppen und/oder Aminogruppen sind.
9. Härtbare Massen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispergiermittel ein Polyetherpolycarboxylat ist, welches terminal an den Polyethergruppen durch Hydroxylgruppen substituiert ist.
10. Härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat in Form einer Suspension in Wasser, in einer organischen Flüssigkeit, einem Gemisch von Wasser und organischer Flüssigkeit oder als Suspension in einer Kunststoffvormischung eingesetzt wird.
11. Härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat als trockenes, redispersierbares Pulver, erhältlich durch Trocknen des desagglomerierten Bariumsulfats, eingesetzt wird.
12. Kunststoffvormischung für härtbare Massen, enthaltend desagglomeriertes Bariumsulfat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11.

13. Härtbare Massen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Herstellung der härtbaren Massen verwendete desagglomerierte Bariumsulfat in einer wässrigen Phase suspendiert ist.
- 5 14. Härtbare Massen nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension des desagglomerierten Bariumsulfats einen Festkörpergehalt von 0,1 bis 30 Gew.-% hat.
- 10 15. Härtbare Massen nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspensionen einen pH-Wert  $> 7$  hat.
- 15 16. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat ein Katalysator für die Härtung der härtbaren Massen ist.
17. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich Bindemittel enthalten, welche mindestens eine Epoxidgruppe (a1) enthalten.
- 20 18. Härtbare Massen nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindemittel Oligomere und/oder Polymere (A) sind.
- 25 19. Härtbare Massen nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Oligomeren und/oder Polymeren (A) Hydrolysate und/oder Kondensate sind, die herstellbar sind, indem man mindestens ein mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltendes Oligomer und/oder Polymer (A) hydrolysiert und/oder kondensiert.
- 30 20. Härtbare Massen nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomere und Polymere (A) aus der Gruppe der Copolymerisate olefinisch ungesättigter Monomere ausgewählt sind.
- 35 21. Härtbare Massen nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomere und Polymere (A) (Meth)Acrylatcopolymerisate sind.

22. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Epoxidgruppen (a1) zu hydrolysierbaren Silangruppen (a2) in einem Oligomer oder Polymer (A) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
23. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Oligomer und das Polymer (A) durch Copolymerisation mindestens eines, mindestens eine Epoxidgruppe (a1) enthaltenden Monomeren (a1) mit mindestens einem, mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Monomeren (a2) herstellbar sind.
24. Härtbare Massen nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1) und (a2) mit mindestens einem weiteren, von (a1) und (a2) verschiedenen Monomeren (a3) copolymerisierbar sind.
25. Härtbare Massen nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Monomeren (a1), (a2) und (a3) mindestens eine olefinisch ungesättigte Gruppe enthalten.
26. Härtbare Massen nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass die olefinisch ungesättigten Gruppen Methacrylat- und/oder Acrylatgruppen sind.
27. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomer (a1) zu Monomer (a2) bei 1,5 : 1 bis 1 : 1,5 liegt.
28. Härtbare Massen einem der Ansprüche 19 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass die mindestens eine Epoxidgruppe (a1) und mindestens eine hydrolysierbare Silangruppe (a2) enthaltenden Oligomeren und Polymeren (A) bei einem pH-Wert < 7 hydrolysierbar und/oder kondensierbar sind.
29. Härtbare Massen nach Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse und/oder Kondensation in Gegenwart einer organischen Säure durchführbar ist.

30. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 19 bis 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrolyse und/oder Kondensation bei - 10 bis + 80 °C durchführbar ist.

5 31. Härtbare Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, dass das desagglomerierte Bariumsulfat zusätzlich noch mit mindestens einem Modifizierungsmittel modifiziert ist.

10 32. Härtbare Massen nach Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Modifizierungsmittel Essigsäure und/oder Propionsäure ist.

33. Verwendung der härtbaren Massen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 32 als Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sowie Ausgangsprodukte für Formteile und freitragende Folien.

15

34. Verwendung der härtbaren Massen nach einem der Ansprüche 1 bis 32 für die Abschirmung von Substraten gegen energiereiche Strahlung.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/053031

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09D7/12 C09D5/32 C09C1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09D C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01/92157 A (SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH; HARDINGHAUS, FERDINAND; KEINERT, TANJA;) 6 December 2001 (2001-12-06) cited in the application	1-3,5,7, 8,10,11, 13,14, 16,33,34 15
A	page 1, paragraph 3 - paragraph 4	
	page 2, paragraph 3	
	page 3, paragraph 4	
	page 3, paragraph 6	
Y	page 4, paragraph 2 - page 5, paragraph 1	4
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May 2005

Date of mailing of the international search report

02/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Matthijssen, J-J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/053031

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 943 664 A (BAYER AG; BAYER MATERIALSCIENCE AG) 22 September 1999 (1999-09-22) cited in the application paragraph '0001! - paragraph '0002! paragraph '0014! - paragraph '0016! paragraph '0019! paragraph '0022!	1,5-8, 10-14, 16-18, 31,33
Y	paragraph '0028! paragraph '0040! paragraph '0042! paragraph '0046!	19-30
Y	EP 1 179 575 A (NTC NANOTECH COATINGS GMBH) 13 February 2002 (2002-02-13) paragraph '0003! paragraph '0022! paragraph '0052! paragraph '0055! - paragraph '0056! paragraph '0073! - paragraph '0075!	19-30
Y	LEEDEN VAN DER M C ET AL: "DEVELOPMENT OF INHIBITORS FOR BARIUM SUPHATE DEPOSITION" CHEMICALS IN THE OIL INDUSTRY. INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1988, pages 68-86, XP000675518 page 71, paragraph 1 page 72, paragraph 4 page 85, paragraph 2 - paragraph 7	4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/053031

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0192157	A	06-12-2001	DE 10026791 A1	06-12-2001
			AT 267145 T	15-06-2004
			AU 6033201 A	11-12-2001
			BR 0111233 A	10-06-2003
			CN 1431971 A	23-07-2003
			DE 50102337 D1	24-06-2004
			DK 1292539 T3	28-06-2004
			WO 0192157 A1	06-12-2001
			EP 1292539 A1	19-03-2003
			ES 2221900 T3	16-01-2005
			JP 2003535010 T	25-11-2003
			PT 1292539 T	30-09-2004
			US 2003124048 A1	03-07-2003
			US 2004197262 A1	07-10-2004
EP 0943664	A	22-09-1999	DE 19811790 A1	23-09-1999
			AT 272690 T	15-08-2004
			BR 9901168 A	28-12-1999
			CA 2265354 A1	18-09-1999
			DE 59910090 D1	09-09-2004
			EP 0943664 A2	22-09-1999
			ES 2226217 T3	16-03-2005
			JP 11349868 A	21-12-1999
			US 6020419 A	01-02-2000
EP 1179575	A	13-02-2002	DE 10039404 A1	25-07-2002
			EP 1179575 A2	13-02-2002



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/053031

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09D7/12 C09D5/32 C09C1/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09D C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 01/92157 A (SOLVAY BARIUM STRONTIUM GMBH; HARDINGHAUS, FERDINAND; KEINERT, TANJA;) 6. Dezember 2001 (2001-12-06) in der Anmeldung erwähnt	1-3, 5, 7, 8, 10, 11, 13, 14, 16, 33, 34
A	Seite 1, Absatz 3 - Absatz 4 Seite 2, Absatz 3 Seite 3, Absatz 4 Seite 3, Absatz 6	15
Y	Seite 4, Absatz 2 - Seite 5, Absatz 1 ----- -/-	4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

25. Mai 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

02/06/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Matthijssen, J-J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 943 664 A (BAYER AG; BAYER MATERIALSCIENCE AG) 22. September 1999 (1999-09-22) in der Anmeldung erwähnt Absatz '0001! - Absatz '0002! Absatz '0014! - Absatz '0016! Absatz '0019! Absatz '0022!	1,5-8, 10-14, 16-18, 31,33
Y	Absatz '0028! Absatz '0040! Absatz '0042! Absatz '0046!	19-30
Y	EP 1 179 575 A (NTC NANOTECH COATINGS GMBH) 13. Februar 2002 (2002-02-13) Absatz '0003! Absatz '0022! Absatz '0052! Absatz '0055! - Absatz '0056! Absatz '0073! - Absatz '0075!	19-30
Y	LEEDEN VAN DER M C ET AL: "DEVELOPMENT OF INHIBITORS FOR BARIUM SUPHATE DEPOSITION" CHEMICALS IN THE OIL INDUSTRY. INTERNATIONAL SYMPOSIUM, 1988, Seiten 68-86, XP000675518 Seite 71, Absatz 1 Seite 72, Absatz 4 Seite 85, Absatz 2 - Absatz 7	4

# INTERNATIONALES RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. des Aktenzeichen

PCT/EP2004/053031

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0192157 A	06-12-2001	DE 10026791 A1	06-12-2001
		AT 267145 T	15-06-2004
		AU 6033201 A	11-12-2001
		BR 0111233 A	10-06-2003
		CN 1431971 A	23-07-2003
		DE 50102337 D1	24-06-2004
		DK 1292539 T3	28-06-2004
		WO 0192157 A1	06-12-2001
		EP 1292539 A1	19-03-2003
		ES 2221900 T3	16-01-2005
		JP 2003535010 T	25-11-2003
		PT 1292539 T	30-09-2004
		US 2003124048 A1	03-07-2003
		US 2004197262 A1	07-10-2004
EP 0943664 A	22-09-1999	DE 19811790 A1	23-09-1999
		AT 272690 T	15-08-2004
		BR 9901168 A	28-12-1999
		CA 2265354 A1	18-09-1999
		DE 59910090 D1	09-09-2004
		EP 0943664 A2	22-09-1999
		ES 2226217 T3	16-03-2005
		JP 11349868 A	21-12-1999
		US 6020419 A	01-02-2000
EP 1179575 A	13-02-2002	DE 10039404 A1	25-07-2002
		EP 1179575 A2	13-02-2002

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**